

# THERMOPLASTIC RESIN FOAM AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

**Publication number:** JP2003306570 (A)

**Publication date:** 2003-10-31

**Inventor(s):** KAWAHIGASHI HIROYUKI; KANAI TOSHITAKA; SANO SHINKO; OYAMA SHIGERU; KUROKAWA ATSUSHI; SAITO HIROSHI

**Applicant(s):** IDEMITSU PETROCHEMICAL CO; IDEMITSU TECHNOFINE CO LTD

**Classification:**

- international: **C08J9/12; B01J3/00; C08J9/00; B01J3/00;** (IPC1-7): C08J9/12; B01J3/00; C08L101/00

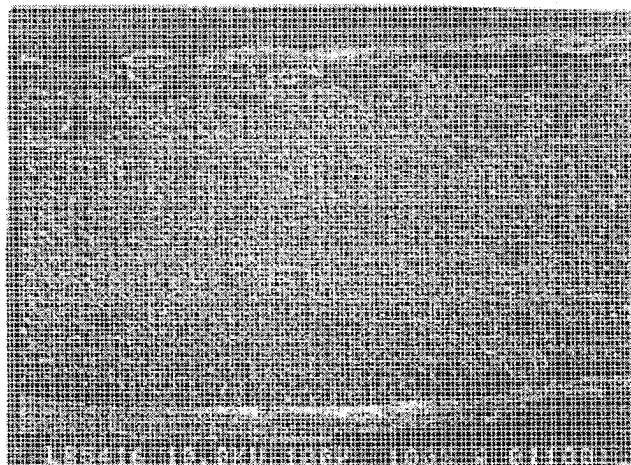
- European:

**Application number:** JP20020151599 20020417

**Priority number(s):** JP20020151599 20020417

## Abstract of JP 2003306570 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a thermoplastic resin foam having microscopic and homogeneous foam cells, and a method for manufacturing the same. ; **SOLUTION:** The thermoplastic resin foam is manufactured by impregnating a thermoplastic resin composition, comprising 100 pts.wt. of a thermoplastic resin and 2-100 pts.wt. of a natural organic filler, with a supercritical fluid under high pressure and then by decreasing the temperature and/or pressure for causing the thermoplastic resin composition to foam. The addition of the natural organic filler to the thermoplastic resin results in a homogeneous dispersion of the supercritical fluid throughout the thermoplastic resin during the foaming process for the realization of a thermoplastic resin foam with its foam cells microscopic and homogeneous. ;  
COPYRIGHT: (C)2004,JPO



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P) (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-306570  
(P2003-306570A)  
(43)公開日 平成15年10月31日(2003.10.31)

(5)Int.Cl. <sup>7</sup>	発明の名称	特許請求の範囲	特許請求の範囲
C 08 J 9/12	CER	C 08 J 9/12	7-10-1 (参考)
B 01 J 3/00	CEZ	C 08 J 9/12	4 F 0 7 4
// C 08 L 101:00		B 01 J 3/00	CEZ
		C 08 L 101:00	A
審査請求	未請求	請求項の範囲	請求項の範囲

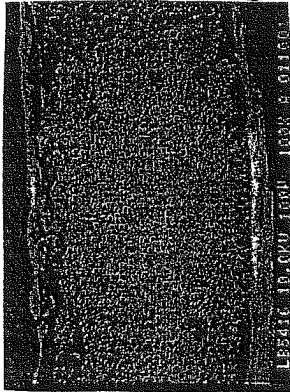
(21)出願番号	特開2002-151599(P2002-151599)	(71)出願人	000183857 出光石油化学株式会社
(22)出願日	平成14年4月17日(2002.4.17)	(71)出願人	東京都墨田区錦町一丁目6番1号 500242384 出光テクノファイン株式会社
		(72)発明者	川東 宏至 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		(72)発明者	金井 俊孝 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		(70)代理人	100086759 弁理士 渡辺 喜平

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂発泡体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 微細で均一な発泡セルを有する熱可塑性樹脂発泡体及びその製造方法を提供する。  
【解決手段】 熱可塑性樹脂100重量部と天然有機物充填剤2〜100重量部を含む熱可塑性樹脂組成物に、高圧下、超臨界流体を含ませた後、温度及び/又は圧力を下げて発泡させて得られる熱可塑性樹脂発泡体及びその製造方法。熱可塑性樹脂に、天然有機物充填剤を配合することにより、発泡成形時に、超臨界流体が、熱可塑性樹脂内に均一に分散するため、発泡セルが微細で均一な、熱可塑性樹脂発泡体を得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂100重量部と天然有機物充填剤2〜100重量部を含む熱可塑性樹脂組成物を、マイクロスカラー発泡方法により発泡させてなる熱可塑性樹脂発泡体。

【請求項2】 熱可塑性樹脂100重量部と天然有機物充填剤2〜100重量部を含む、発泡セルの最大粒径が200μm以下、独立発泡セルが発泡部の50容積%より多い熱可塑性樹脂発泡体。

【請求項3】 前記天然有機物充填剤が、2重量部以上、50重量部未満である請求項1又は2に記載の熱可塑性樹脂発泡体。

【請求項4】 前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン系樹脂又はポリオレフィン系エラストマーである請求項1〜3のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂発泡体。

【請求項5】 前記天然有機物充填剤が、シルク、セルロース、コラーゲン、ワール、ケラチン、麻、綿、キチン、キトサン、卵殻膜、ペタイン、茶粉又は竹粉である請求項1〜4のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂発泡体。

【請求項6】 前記天然有機物充填剤の平均粒径が、100μm以下である請求項1〜5のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂発泡体。

【請求項7】 熱可塑性樹脂100重量部と天然有機物充填剤2〜100重量部を含む熱可塑性樹脂組成物に、高圧下超臨界流体を含ませた後、温度及び/又は圧力を下げて発泡させる熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、熱可塑性樹脂発泡体に関する。特に、天然有機物充填剤を配合してなる熱可塑性樹脂発泡体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 樹脂発泡体は、住宅、自動車、航空機の壁紙等の内装材、軽便資材分野における人工皮革材、また、吸着材、フィルター等に使用されている。樹脂発泡体を製造する方法として、フロン、ブタン等のガス発泡による方法、化学発泡剤添加による方法、水添加による方法がある。しかし、これらの方法は以下のような問題を有していた。

1. 微細な発泡体を得られない。
  2. 発泡剤により環境が汚染される。
  3. 可燃性ガスを用いる場合、設備を防爆構造とする必要がある。
  4. 十分軽量の発泡体を得られない。
- 上記の問題を解決する方法として、超臨界流体を利用した発泡方法（マイクロスカラー発泡方法）が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、厚肉シート状

の樹脂成形物に超臨界流体を、短時間で均一かつ多量に含浸させることは難しく、発泡しないか、たとえ発泡しても発泡倍率が小さく、発泡セルの分布が不均一になりがちであった。また、射出成形機や押出成形機のシリンダーに超臨界流体を供給して発泡させる場合も同様な問題があった。本発明は上記課題に鑑み、微細で均一な発泡セルを有する熱可塑性樹脂発泡体及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 この課題を解決するために本発明者らは、天然有機物充填剤を配合した樹脂組成物を、超臨界流体を利用して発泡させると、発泡セルが微細で均一に分布する発泡体を得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0005】 本発明の第一の態様によれば、熱可塑性樹脂100重量部と天然有機物充填剤2〜100重量部を含む熱可塑性樹脂組成物を、マイクロスカラー発泡方法により発泡させてなる熱可塑性樹脂発泡体を提供される。

【0006】 本発明の第二の態様によれば、熱可塑性樹脂100重量部と天然有機物充填剤2〜100重量部を含む、発泡セルの最大粒径が200μm以下、独立発泡セルが発泡部の50容積%より多い熱可塑性樹脂発泡体を提供される。

【0007】 好ましくは、天然有機物充填剤は、2重量部以上、50重量部未満である。好ましくは、熱可塑性樹脂は、ポリオレフィン系樹脂又はポリオレフィン系エラストマーである。好ましくは、天然有機物充填剤は、シルク、セルロース、コラーゲン、ワール、ケラチン、麻、綿、キチン、キトサン、卵殻膜、ペタイン、茶粉又は竹粉である。好ましくは、天然有機物充填剤の平均粒径は、100μm以下である。

【0008】 本発明の第三の態様によれば、熱可塑性樹脂100重量部と天然有機物充填剤2〜100重量部を含む熱可塑性樹脂組成物に、高圧下超臨界流体を含ませた後、温度及び/又は圧力を下げて発泡させる熱可塑性樹脂発泡体の製造方法が提供される。

【0009】

【発明の実施の態様】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明の熱可塑性樹脂発泡体は、熱可塑性樹脂及び天然有機物充填剤を含む熱可塑性樹脂組成物を、マイクロスカラー発泡方法により発泡させた発泡体である。熱可塑性樹脂は、特に限定されないが、例えばポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン(HDPE、LDPE、LLDPE、ULDPE、VLDPE)等のポリオレフィン系樹脂、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、アイオノマー等のポリオレフィン系エラストマー、エチレン-プロピレン-ラバー(EPR)や、メタクリレート共重合体、密度0.850〜0.920

g/cm<sup>3</sup>のポリエチレンのようなオレフィン系エラストマー、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリエステルポリアミド等がある。この中で、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-アクリレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、アイノマーが好ましい。

【0010】天然有機充填剤は、特に限定されないが、白色又は皮革色の調色に適していることから、シルク、セルロース、コラーゲン、ウール、ケラチン、麻、綿、キチン、キトサン、卵殻膜、ベタイン、茶粉又は竹粉等が好ましい。特に好ましくは、シルク、ウール、卵殻膜である。天然有機充填剤の形状は、特に限定はなく、板状、粉末状又は繊維状でよい。好ましくは、粉末状である。粉末状である場合、平均粒径は、好ましくは100μm以下である。より好ましくは100μm〜10nm、特に好ましくは100nm〜30μm、特に好ましくは2μm〜10μmである。平均粒径が10nm未満である場合は2次凝集が濃しく、分散が困難となり、平均粒径が100nmを超える場合は十分に均一な発泡セルが得られないため、機械強度が低下する恐れがある。繊維状である場合は、その繊維径は、好ましくは2nm〜20μm、特に好ましくは10nm〜10μmである。繊維径が2nm未満では、結み合いにより分散が困難であり、繊維径が20nmを超える機械強度が低下する恐れがある。天然有機充填剤の配合量は、上記熱可塑性樹脂100重量部に対して2重量部〜100重量部、好ましくは2〜50重量部、特に好ましくは5〜45重量部である。2重量部未満では、十分に発泡せず、100重量部を超える場合は、ガス抜けが発生し、均一な発泡セルの発泡体ができず、また軟質の発泡体を得られない。

【0011】また、本発明は、熱可塑性樹脂と天然有機物充填剤を含み、発泡セルの最大粒径が200μm以下、独立発泡セルが、発泡部の50容積％より多い発泡体である。独立発泡セル部が50容積％より多いことで、発泡体に適度な弾性があり、触感がよくなる。熱可塑性樹脂発泡体の、発泡セルの最大セル径は、好ましくは100μm以下、より好ましくは70μm以下である。最大セル径が200μmより大きい場合は発泡体の機械的強度が低下する恐れがある。熱可塑性樹脂が、例えば、超低密度ポリエチレンや超低密度ポリエチレン(密度0.830〜0.920g/cm<sup>3</sup>)のような軟質ポリエチレン、EPRのようなオレフィン系エラストマーの場合は、発泡セル径は非常に小さく緻密になり、最大セル径は20μm以下になり、大概の場合は10μm以下になる。発泡倍率は、好ましくは1.2倍以上、より好ましくは1.3倍以上である。

【0012】熱可塑性樹脂発泡体には、熱可塑性樹脂の溶融張力を調整し、発泡体の発泡セルの大きさを制御するために、溶融張力調整剤を添加してもよい。溶融張力

調整剤としては以下のものである。

(1) 分岐鎖構造を有する熱可塑性樹脂

熱可塑性樹脂に分岐鎖構造を有する熱可塑性樹脂を使用してもよいが、通常の直鎖タイプの熱可塑性樹脂に比較して、発泡倍率が高くなる。熱可塑性樹脂を適宜配合してもよい。分岐構造を有する熱可塑性樹脂分子の基本骨格と同一又は類似の骨格からなり3官能以上の反応基を有していれば良い。例えば、ポリスチレンであれば、トリビニルベンゼン等の分岐骨格が付けられ、これらを0.1〜5重量％程度含むスチレンモノマーを重合して得られた重合体が使用でき、ポリカーボネートであれば、分岐剤としては1,1,1-トリリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンが好適に用いることができる。

(2) 高分子量アクリル系樹脂

熱可塑性樹脂の分子構造中に分岐構造を有するもの以外に、高分子量アクリル系樹脂を添加して同様の高溶融域に力を発現させることができる。高分子量アクリル系樹脂の重量平均分子量としては30万以上が好ましく、20万以上がより好ましい。三菱レイヨン(株)社製P530A、P551A等が適用できる。

(3) ポリテトラフルオロエチレン

溶融張力が向上するフイブリル形成能を有するものが好適である。

(4) ポリテトラフルオロエチレン含有複合粉体

三菱レイヨン(株)社製A3000等を用いることができる。上記(1)〜(4)をそれぞれ単独で使用しても良く、又は混合して使用してもよい。溶融張力調整剤の添加量としては上記熱可塑性樹脂、用途、要求特性に応じて適宜選定すればよいが、好ましくは0.1〜1.0重量％、より好ましくは1〜5重量％である。添加量が0.1重量％未満では、十分な溶融張力が得られないため、発泡形態を制御できなくなり、10重量％を超えると、発泡が不均一となり好ましくない。

【0013】また、本発明の目的を損なわない範囲で、難燃剤、難燃助剤(例えば三酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム等)、核剤(例えばステアリン酸ナトリウム、エチレン-アクリル酸ナトリウム共重合体等)、安定剤(例えばリン酸エステル、重リン酸エステル等)、酸化防止剤(例えばベンゾフェノン系化合物等)、光安定剤、着色剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、防カビ剤、抗菌剤等を配合してもよく、また少量のゴム等を添加してもよい。

【0014】続いて、熱可塑性樹脂発泡体の製造方法について説明する。熱可塑性樹脂発泡体は、上記の熱可塑性樹脂、天然有機充填剤を含む熱可塑性樹脂組成物、又はこの組成物を予め溶融混練し、成形したものを、マイクログラウラー発泡して製造できる。ここでマイクログラウラー発泡方法とは、超臨界流体を発泡剤として使用する発泡方法という。具体的には、高圧下、固体状態又は溶融状態で超臨界流体を含浸させた後、温度及び/又

泡剤又は可燃ガスを使用しないため、環境を汚染しないで発泡体を製造することができる。

【0020】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、各例で得られた樹脂成形体の評価は下記の通りである。

- (1) 密度：JIS K 7222に依り測定した。
- (2) 最大発泡セル径：走査型電子顕微鏡により、倍率100倍で観察し、撮影した写真で確認できる、最大セルの長径の値を測定した。
- (3) 発泡倍率：発泡前の密度を、発泡後の密度で除した。

【0021】実施例1

設定温度200℃の混練ロールを使用し、ポリプロピレン(出光石油化学製、出光ポリプロF740N;MI=7g/10分)100重量部に平均粒径5μmのシルク粉(出光テクノファイン(株)製、出光アロテインバウダーK-SF)5重量部を配合し、厚さ約300μmのシートを作製した。内容積100ccのオートクレーブ内に圧力20MPaで供給し、超臨界流体状態にして、温度80℃で1時間全浸させた。その後、オートクレーブ内の圧力を大気圧まで急速に減圧し、発泡体を作製した。この発泡体の密度は0.45g/cm<sup>3</sup>、発泡倍率は2倍であった。また、最大発泡セル径は約70μmで、すべて独立発泡セルであった。この発泡体の断面の倍率100倍における電子顕微鏡写真を図1に示す。尚、以下に示す図2〜5の、100μmのスケールは、図1と同じである。

【0022】実施例2

シルク粉の配合量が18重量部である以外は、実施例1と同じ方法により、厚さ約500μmのシートを作製した。このシートを実施例1と同じ方法により発泡体を作製した。この発泡体の密度は0.71g/cm<sup>3</sup>、発泡倍率は1.4倍であった。また、最大発泡セル径は約60μmで、すべて独立発泡セルであった。この発泡体の断面の倍率100倍における電子顕微鏡写真を図2に示す。

【0023】実施例3

設定温度200℃の混練ロールを使用し、熱可塑性エラストマー(タウケミカル社製、ENGAGE EG 8100)100重量部に、実施例1と同じシルク粉1重量部を配合し、厚さ450μmのシートを作製した。このシートを実施例1と同じ方法により、発泡体を作製した。この発泡体の密度は0.62g/cm<sup>3</sup>、発泡倍率は1.4倍であった。最大発泡セル径は約15μmで、すべて独立発泡セルであった。この発泡体の断面

面の倍率100倍における電子顕微鏡写真を図3に示す。

【0024】実施例4  
実施例1と同じシルク粉2重量部を配合した他は、実施例3と同じ条件で発泡体を作製した。この発泡体の密度は0.65g/cm<sup>3</sup>、発泡倍率は1.3倍であった。最大発泡セル径は約15μmで、すべて独立発泡セルであった。この発泡体の断面面の倍率100倍における電子顕微鏡写真を図4に示す。

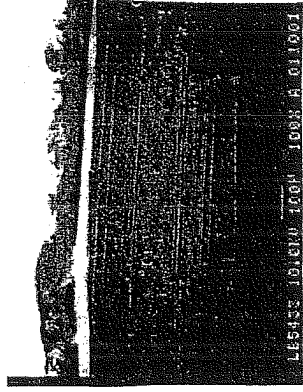
【0025】比較例1  
シルク粉を配合しない他は、実施例1と同じ方法により、厚さ約400μmの熟可塑性樹脂組成物成形品を作製した。このシートを実施例1と同じ方法により発泡体を作製した。この場合、発泡はほとんど起こらなかった。この発泡体の断面面の倍率100倍における電子顕微鏡写真を図5に示す。この結果、熱可塑性樹脂に配合した天然有機物充填剤が、発泡セルの形成に有

効に作用していることが確認できた。

【0026】  
【発明の効果】本発明によれば、微細で均一な発泡セルを有する熱可塑性樹脂発泡体及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】  
【図1】実施例1で作製した発泡体の断面面の倍率100倍における電子顕微鏡写真である。  
【図2】実施例2で作製した発泡体の断面面の倍率100倍における電子顕微鏡写真である。  
【図3】実施例3で作製した発泡体の断面面の倍率100倍における電子顕微鏡写真である。  
【図4】実施例4で作製した発泡体の断面面の倍率100倍における電子顕微鏡写真である。  
【図5】比較例1で作製した発泡体の断面面の倍率100倍における電子顕微鏡写真である。

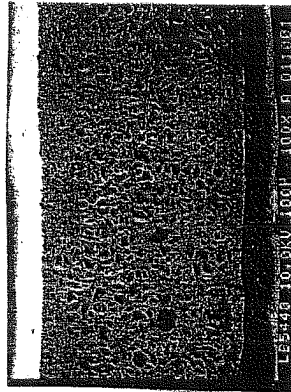
【図5】



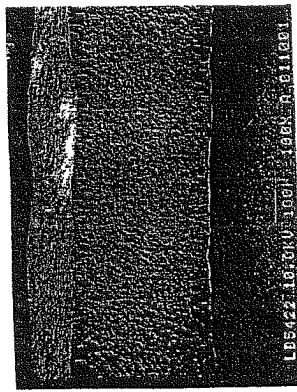
フロントページの続き

(72)発明者 佐野 真弘 千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地	(72)発明者 高藤 拓 東京都小金井市中町2-24-16 東京農工大学内
(72)発明者 大山 茂 千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地	Fターム(参考) 4F074 A002 A003 A004 A016 A017 A020 A022 A023 A025 A031N A032 A039 A048 A001 A001 BA32 BA33 BA86 CA22 CA24 CC10X CC34X DA02 DA03 DA12 DA32 DA35 DA39 DA43 DA45 DA59
(72)発明者 黒川 敦 東京都小金井市中町2-24-16 東京農工大学内	

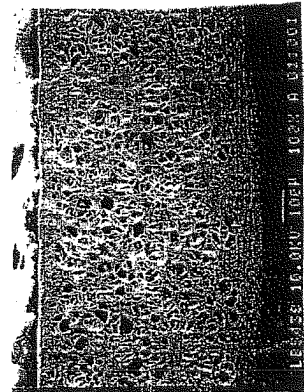
【図2】



【図4】



【図1】



【図3】

